

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06298520 A**

(43) Date of publication of application: **25.10.94**

(51) Int. Cl.

C01B 33/16

(21) Application number: **05109954**

(22) Date of filing: **13.04.93**

(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**

(72) Inventor: **HORIUCHI TATSURO
SUGIYAMA TOYOHICO
TAKASHIMA HIROO
YASUE KAZUO
USHIKI KENICHI**

(54) **PRODUCTION OF SILICA GEL CONTAINING
DISPERSED ULTRAFINE TITANIUM OXIDE
PARTICLE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a silica gel having improved optical characteristics by dispersing ultrafine TiO_2 particles in SiO_2 colloid, gelatinizing the colloid at a specific temperature and baking the gel.

CONSTITUTION: Transparent TiO_2 colloid is prepared by diluting 1mol of a Ti alkoxide such as Ti isopropoxide with 5-50mol of an alcohol such as ethanol and dropping the diluted solution under stirring into strongly acidic water such as hydrochloric acid of pH 21. Separately, SiO_2 colloid is prepared by diluting an Si alkoxide such as tetraethoxysilane with an alcohol such as ethanol and adding strongly acidic water such as nitric acid to effect the hydrolysis of the alkoxide. The SiO_2 colloid adjusted

to pH 21 is incorporated with 1-10wt.% (in terms of solid) of the ultrafine TiO_2 particles such as TiO_2 colloid, the particles are dispersed by stirring and the mixture is left standing at 40-60°C to effect the gelatinization. The gel is dried and baked at 500-1000°C for 30min to 2hr to obtain SiO_2 gel containing dispersed ultrafine TiO_2 particles and having excellent optical characteristics.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298520

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

技術表示箇所

(51)Int.Cl.

C 0 1 B 33/16

識別記号

庁内整理番号
7202-4G

F I

(21)出願番号

特願平5-109954

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 3 頁)

(22)出願日

平成5年(1993)4月13日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年10月14日、
社団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミック
ス協会1992第5回秋季シンポジウム講演予稿集」に発表

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 堀内 達郎

愛知県名古屋市北区八代町2丁目109番地
八代寮101号

(72)発明者 杉山 豊彦

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番
地 猪子石住宅6棟406号

(72)発明者 高嶋 廣夫

愛知県尾張旭市東栄町大久手5509番地の2

(74)指定代理人 工業技術院名古屋工業技術研究所長

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化チタン超微粒子分散シリカゲルの製造方法

(57)【要約】

【構成】 酸化チタン超微粒子をシリカコロイドに分散
したのち、コロイドをゲル化し、次いで焼成すること
により、酸化チタン超微粒子を分散状態で含むシリカゲル
を製造する方法である。

【効果】 量子閉じ込め効果を有し、透明性の良好な酸
化チタン超微粒子分散シリカゲルを、容易に入手可能な
原料を用いて、簡単な操作で得ることができる。

メ
任

な

、
き

るい
する
大さ
水性水
度を

高めると、前記コロイド粒子の粒径を大きくすることができる。

【0016】次いで、前記希釈チタンアルコキシドを、強酸性水に、少量ずつ添加する、すなわち滴下するか、あるいはゆっくり添加する。この操作によりアルコキシドは加水分解を受け、チタンの水和酸化物が分散した所望の酸化チタンコロイドが生成する。

【0017】この際に用いる強酸性水については、その酸性度は前記希釈チタンアルコキシドの希釈度、希釈に用いるアルコールの種類、強酸性水に用いる強酸の種類などにより適宜調整されるが、通常、pH1以下が選ばれる。この範囲内では透明性の良好なコロイドが得られるが、この範囲を逸脱するとコロイドの透明性が低下したり、沈殿を生じる。

【0018】特に有利には得られるコロイド液のpHが酸化チタンの零電荷点よりも低くなるように調整される。

【0019】強酸性水に用いる強酸については特に制限はないが、通常塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、各種スルホン酸やカルボン酸などの有機酸が挙げられる。

【0020】前記希釈チタンアルコキシドの強酸性水への添加速度は、希釈度や酸性度などにより変動するが、通常、1ml/分、好ましくは0.8ml/分の範囲で選ばれる。

【0021】本発明に用いるシリカコロイドについては特に制限はなく、例えばシリコンアルコキシドの加水分解によって合成したものや、市販のコロイド状シリカなどが挙げられる。

【0022】酸化チタン超微粒子のシリカコロイドに対する使用割合は、通常固形分に基つき、1~10重量%の範囲で選ばれるが、有利には、混合分散させた酸化チタンコロイドなどの酸化チタン超微粒子を安定に保つために、シリカコロイドの水素イオン濃度を1mol/l以上すなわちpH1以下に保つのがよい。

【0023】本発明においては、このようにして得た分散物に対し、そのコロイドをゲル化処理する。この処理は、40~60℃の温度で行うのが好ましい。この温度が低すぎるとゲル化に時間がかかりすぎるために用いる酸化チタンコロイドなどの酸化チタン超微粒子によってはコロイド粒子が成長し過ぎるし、また、高すぎても酸化チタンコロイドなどの酸化チタン超微粒子が成長しすぎてゲルを白濁させるので不適當である。

【0024】本発明においては、次いでゲル化処理物を通常500~1000℃、好ましくは750~1000℃の温度で焼成する。焼成時間は通常30分~2時間、好ましくは30分~1時間の範囲で選ばれる。

【0025】

【発明の効果】本発明方法によれば、量子閉じ込め効果を示し、かつ透明性などの光学特性に優れた酸化チタン超微粒子分散シリカゲルを、入手容易な原料と電気炉程度の簡単な設備だけでそれ以上の原料や特殊な装置を必要とすることなく、簡単に効率よく製造でき、また、酸化チタン超微粒子を光学的に優れた特性をもつシリカマトリックス中に分散しうるといふ顕著な効果を奏する。

【0026】本発明方法で得られる酸化チタン超微粒子分散シリカゲルは、良好な三次非線形感受率を示すと予想されるので、光メモリや非線形光学材料などのオプトエレクトロニクス素子用材料としての利用や、また、量子閉じ込め効果を利用して、例えば光触媒として用いると量子効率を増大させうるので、種々の光学材料、電子材料、化学材料へ応用することができる。

【0027】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0028】実施例1

チタンイソプロポキシド4容量部を脱水したエタノール20容量部で希釈し、これを2規定の塩酸50容量部に微量定量ポンプで1容量部/分の速度でかきまぜながら滴下して透明な酸化チタンコロイドを得た。

【0029】別に、テトラエトキシシラン18mlを特級エタノール10mlで希釈し、1規定の硝酸10mlを加えて加水分解し、シリカコロイドを得た。このシリカコロイドに、固形分として酸化チタンを1重量%、5重量%及び10重量%含むように前記酸化チタンコロイドを混合分散したのち、適当な(蓋付き)容器に流し込み50℃に保った恒温槽中に静置してゲル化させ、そのまま乾燥させた。

【0030】このようにして得られた透明な乾燥ゲルを500~1000℃で1時間焼成した。得られた焼成物を透過電子顕微鏡で観察して直径5nm程度の酸化チタン微粒子が分散しているのを確認した。また、その可視紫外吸収スペクトルを測定した結果、その吸収端は370nm付近にあり、バルクの吸収端が390nmにあるのと比べると短波長側に移動していることから、量子閉じ込め効果が確認された。

フロントページの続き

(72)発明者 安江 和夫

愛知県一宮市萩原町串作1372番地

(72)発明者 宇敷 建一

愛知県名古屋市中千種区北千種3丁目2番地
千種東住宅13棟23号